PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-115578

(43) Date of publication of application: 16.05.1991

(51)Int.Cl.

C23C 16/50 B01J 2/00 B01J 2/16 B01J 19/08 B22F 1/02 C01B 21/06 CO1B 21/068 CO1B 21/082 CO1B 31/36 CO4B 35/00 CO4B 35/56 CO4B 35/58 C23C 16/32 C23C 16/34

(21)Application number : **01-253173**

(71)Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing:

28.09.1989

(72)Inventor: NOTOMI HIROSHI

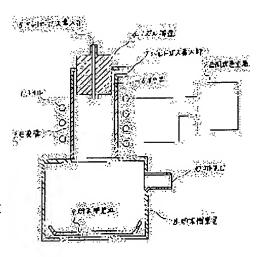
TSUNODA HIDEO TAKEDA YASUYUKI

KODAMA KATSU

(54) METHOD FOR COATING POWDER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently coat powder particles with the compd. of the metal of a metal halide and nitrogen element by supplying metal halide vapor and gaseous nitrogen into a heat resistant tube generated by plasma and further supplying the powder particles thereto. CONSTITUTION: Gaseous Ar is supplied from a shielding gas introducing part 7 and a carrier gas introducing hole 5 into a quartz tube 3 and is filled thereon. The plasma is generated by the operation of a high-frequency generator 2 and a high-frequency output is increased. Cooling water is circulated to the quartz tube 3 and a nozzle structure 4. While H2 is supplied



Searching PAJ Page 2 of 2

from the introducing part 7, the high frequency output is increased and, thereafter, a TiCl4 soln. kept at a prescribed temp. is supplied from the introducing part 7 into the quartz tube 3 by the gaseous Ar. The gaseous N2 is supplied therein as well. SiC powder is supplied from the introducing hole 5 into the quartz tube 3 and is brought into reaction, by which the surface of the SiC powder is coated with TiN. This powder is deposited on a powder capturing tray 9 in a powder capturing chamber 8. The coating of the surface of the SiC powder with the TiN is efficiently executed at the high speed in this way.

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A) 平3-115578

Dint. Cl. 5 C 23 C B 01 J

庁內整理番号 識別記号

@公開 平成3年(1991)5月16日

8722-4K В 6791-4G

> 薪求項の数 1 (全4頁) 未請求 審查請求

粉末粒子のコーティング方法 **郊発明の名称**

> OF 頭 平1-253173

顧 平1(1989)9月28日 多田

長崎県長崎市館の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎 富 金 明 蓉 研究所內

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎 進 砂発 邸 考 角 \blacksquare 类 研究所內

長崎県長崎市館の補町1番1号 三菱貫工業株式会社長崎 之 個祭 武 恭 研究所内

提崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎 党 玉 **@発** 明 研究所内

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三菱登工業株式会社 ⑪出 顧 人

外1名 弁理士 塚本 正文 70代 理 人

最終頁に続く

1. 舞明の名称

粉末粒子のコーティング方位

2、 铸件助求の範囲

プラズマ発生用のガスが充場された耐熱管を 四緒するコイルに 高短 医電波を通信して ブラズ マを発生させる第1元程と、上記耐熱管内に会 既ハロゲン化物 黒気を送化水気ガス、 窒素ガス スはアンモニアガスのうちの少なくとも1種の ガスを供給する第2工程と、上記影然を内に粉 米粒子を供給しそれに上記金黒ハロゲン化物の 金属と以表又は窮者のうちの少なくとも1種の 元器との化合物をコーティングする無3工程と よりなることを脅敬とする粉末粒子のコーティ ング方法。

3. 発明の詳細な疑明

(産業上の利用分野)

本強明は粉米粒子のコーティング方法に関す

(健衆の技術)

Si,N.、SiC, Ad,O,で代表されるセ ラミックスは一般に旋結体として座霧上利用さ れるが、これ帯の焼結体を形成する際に、上記 の技格なセラミック粉末を設形、加熱するのろ では、焼結体は形成されないことは同知の耳里

そこで、このような材料を焼給させるために 終籍期期を證据し、例えばSiaNaではYaOa · A 1 : O 3 € 、 S ! C では B . C を 添加 し、 ま たAcoのは旋裆時の結晶粒料火化を抑制する ためにMBOを惣畑し、更にWCを焼船する際 はパインダーとしてCOが一般的に用いられて

このように、粉束粒子の造むは、それぞれ助 親を節加する必要があるので、そのプロセス及 び管理が規範であり、また動剤を額加するため に旋結材料本来の特性を描うことが多い。

そこで、漁箱材料粉末粒子の裏腦に焼樹を促 過する物質、艾は焼塩拌の特性を向上させる物 世をコーティングすることが行われている。

特閣平3-115578(2)

将来粒子表面のコーティング技術に関しては 沈鶴智CVD性が一路状みられているが、コー ティング速度が違く掲事が悪く、またコーティ ング条件が載しく来だ実形的ではない。

更に、めっき独もあるが複動態 C V D 该と関 様な欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事情に鑑みて提案されたもので、コーティング速度が速く、コーティング速度が速く、コーティング材料の範囲が広い、能率及び適用性に優れた例来粒子のコーティング方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

そのために本発明はブラズマ発生用のガスが た満された耐然等を囲続するコイルに高図改造 後を遺電してブラズマを発生させる第1工程と、 上記耐然等内に金属ハロゲン化物高気と変化水 ガス、窒素ガス又はアンモニアガスのうちの 少なくとも1種のガスを供給する第2工程と、 上記録熱管内に初来物子を供給しそれに上記金 隔ハロゲン化物の金属と炭素又は窒素のうちの 少なくとも1 種の元素との化合物をコーティン グする第3 工程とよりなることを特徴とする。 (作用)

また、上記財務告内に金銭ハロゲン化物 孫気と 20 化水素ガス・盆紫ガス又は 7 ンモニアガスの うちの少なく とも 1 種のガスを 3 給する第 2 工程により、コーティング 物質を気体状態で上記 耐然管内へ供給することができる。

更に、上記耐熱等内に切束粒子を供給し、それに上記金銭ハロゲン化物の金属と皮索又は窓 素のうちの少なくとも 1 横の元素との化合物を コーティングする第 5 工程により、金銭良化物、 金属変化物又は仓属设建化物を新末粒子に迅速 にコーティングすることができる。

(常絲側)

本発明の一実施列を図面について設別すると、 第1回経断型図において、1は高間数量流を洗 す翌コイルで、それは高別波曼生器 2 と電気的 に接続されている。 3 はコイルミに内押された 石架管で、それは図示資料の二重空降泡により 水合されることができる。 4 は石英智 3 の上端 部に付扱されたノズル構造で、図示省略の作知 水路により水冷される。

5 はノズル構造 (の央部に上下方向に貫殺されたキャリヤーガス導入礼である。 6 は石英葉 音 3 の上部内面とノズル構造 6 との間に形成されたすき間、7 はすき間 8 の上端部に 複談されたシールドガス為入邸、8 は石英智 3 の下端に 没統された 建立方体状の 初來 博斯室 2、9 は 粉末 横 集 宝 8 の 準面上部 に 接続された 換気 ロ は 粉 束 揚 繁 宝 8 の 指面上部 に 接続された 換気 ロ エ ***

このような技者において、まず、第1工組として、シールドガス承人部7に図示者略のガス 容額からアルゴンA:を494/pin の流量で 供給するとともに、キャリヤーガス軽人乳をに 図示省時の特米供給装置を介して同じくアルゴンを3 L/min の流量で供給し、その結果石英 管 3 内にアルゴンガスが充満したのち、高間独 発生数 2 を作動してブラズマを気生させ、高明 波出力を 8 O K W まで上昇させるとともに、石 英音 3 . ノズル排産 4 に冷却水を精環する。

次に第2工程として、シールドガス導入 のフから水業月1を5 4 / alaの流量で供給しながら高間接出力を5 0 K W まで上昇させ、ブラズマが突定したのち、関示皆職の塩化チタン発生器から8 0 でに侵湿した塩化チタンTiC & 。 溶液をアルゴン3 4 / aia の流量キャリヤーガスでシールドガス源入部了から同様に石英管3内に供給する。

更に募る工程として、粒度からμ四以下の状化けいある i C.粉束を図示省略の形束供給装置によってキャリヤーガス事入孔をからまごwia

特問平3-115578 (3)

の供給速度で石炭膏3内に供給すると、そこで、 グか可能であり、塩化ナタン、蜜素及びメタン 211C1. + N . + 2 H . - 2118 + 48C1 の反応が行われ炭化けい常粒子の製団に産化デ タンTiNがコーチィングされたのち、粉束譜 製盤8内の粉末調果配3上に皮化けい素粒子が 唯種する。

そこで、所定量の炭化けい素粉充が積集でき たならば、塩化チタン溶液、蛋素ガス、水梨ガ スの供給を停止し、ブラズマの形力を転下させ プラズマ発生を停止し、その後はアルゴンの供 語を停止する。

なお、補集した姿化けい業粒子の表面には、 G.]~0.3 g m 厚さの設化チタンが収案された。 また、評論する特束を提化せい類の代わりに 食化けい希SiN。とすることもできる。 気に、 強化チタンの代わりに密催化けい者 5 1 C 2 c . 直案の代わりにノタンCH、否供給すれば粒子 奥国に炭化けい芸がコーティングできる。そし て、進化チタンTiC纟。,アンモニアNB。 を供給することにより変化チタンのコーティン

娶するに本発明によれば、ブラズマ発生用の ガスが充満された耐熱管を囲換するコイルに高 周披健後を通覧してブラズマを発生させる第1 工程と、上記耐然管内に金属ハロゲン化物落気 と遊れ水岩ガス、碧紫ガス又はアンモニアガス のうちの少なくとも1種のガスを供給する頭2 工程と、上記耐熱管内に粉束粒子を供給しそれ に上記金銭ハロゲン化物の金銭と仮業又は簡素 のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコ ーティングする無る工程とよりなることによう、 コーチィング速度が速く、コーティング材料の 範囲が広い、能率及び適用性に使れた筋兼粒子 のコーティング方法を得るから、本勢別は座果 上損めて有益なものである。

4. 図記の回車な扱明

第1回は本発明の一支統例を示す報酬問題で

1 …コイル、2 … 高周波発生器、3 … 石英管、 4…ノズル構造、5…キャリヤーガス族人孔、 6…すき間、7…シールドガス導入部、8…粉

CH。を供給すれば炭質化チタンTICNOコ - ティングも可能である。

このような方法によれば、粉末粒子の麦面に 金属炭化物、金属窒化物又は金属炭密化物を能 串的にコーチィングすることができるので、下 記効果が奏せられる。

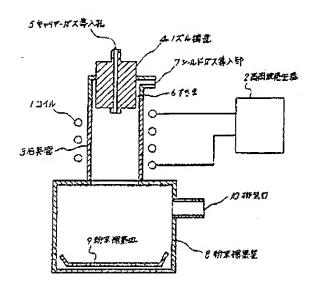
- (1) 粉束粒子のコーティング速度が違いので、 扮来読稿能串が高く、徒って焼精費が能視す
- (2) コーティング材料の割約が少ないので、過 用範囲が広く、従って実用性が増加する。
- 四 粉末粒子の挑結に挑制動剤を必要としない ので、統結工程が簡単になり、従って含力化 が可能となる。
- on 粉索粒子の焼結に焼粕助剤を必要としない ので、挽精体の結晶症の底長が抑制でき、能 って協議体の機械的特性及び耐食性が同上す

(発明の対果)

末梢填室、 9 ... 扮束横集型、 1 0 ... 强风口、 化进入 外现土 遼 木

特閒平3-115578 (4)

第 / 图



第1頁の統	¥		
§Int, CI. ⁵		識別記号	庁內整理發号
8 01 J 8 22 F C 01 B	19/08 1/02 21/06 21/068 21/082] } !	K 6345-4G D 7511-4K M 7508-4G U 7508-4G K 7508-4G
C 04 B	31/36 35/00 35/56	101 (102]	4 6345-4 G 3 8924-4 G Q 7412-4 G R 7412-4 G
C 23 C	35/58 16/32 16/34	102]	7412-4G 8722-4K 8722-4K

Searching PAJ Page 1 of 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-115578

(43) Date of publication of application: 16.05.1991

(51)Int.Cl.

C23C 16/50
B01J 2/00
B01J 2/16
B01J 19/08
B22F 1/02
C01B 21/06
C01B 21/068
C01B 21/082
C01B 31/36
C04B 35/00
C04B 35/56
C04B 35/58
C23C 16/32
C23C 16/34

(21)Application number: 01-253173 (71)Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing:

28.09.1989

(72)Inventor: NOTOMI HIROSHI

TSUNODA HIDEO

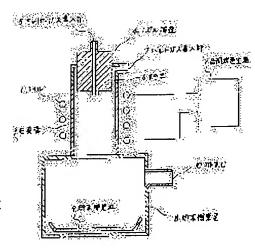
TAKEDA YASUYUKI

KODAMA KATSU

(54) METHOD FOR COATING POWDER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently coat powder particles with the compd. of the metal of a metal halide and nitrogen element by supplying metal halide vapor and gaseous nitrogen into a heat resistant tube generated by plasma and further supplying the powder particles thereto. CONSTITUTION: Gaseous Ar is supplied from a shielding gas introducing part 7 and a carrier gas introducing hole 5 into a quartz tube 3 and is filled thereon. The plasma is generated by the operation of a high-frequency generator 2 and a high-frequency output is increased. Cooling water is circulated to the quartz tube 3 and a nozzle structure 4. While H2 is supplied



Searching PAJ Page 2 of 2

from the introducing part 7, the high frequency output is increased and, thereafter, a TiCl4 soln. kept at a prescribed temp. is supplied from the introducing part 7 into the quartz tube 3 by the gaseous Ar. The gaseous N2 is supplied therein as well. SiC powder is supplied from the introducing hole 5 into the quartz tube 3 and is brought into reaction, by which the surface of the SiC powder is coated with TiN. This powder is deposited on a powder capturing tray 9 in a powder capturing chamber 8. The coating of the surface of the SiC powder with the TiN is efficiently executed at the high speed in this way.

⑩日本国特許庁(JP)

①特許出頭公開

Int. Cl. 5
 C 23 C 16/50
 B 01 J 2/00
 2/18

識別記号 庁內整理番号

❷公開 平成3年(1991)5月16日

8722-4K 6791-4G 6791-4G **

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

段発明の名称 粉末粒子のコーティング方法

砂特 顏 平1-253173

砂出 顋 平1(1989)9月28日

②発 明 者 納 富 啓 長崎県長崎市館の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎 研究系内

母発 明 者 角 田 実 雄 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎 研究所内

@発 明 者 武 田 恭 之 長崎県長崎市徳の補町1番1号 王菱魚工業株式会社長崎 研究所内

③発明者児 玉 党 奨崎県長崎市鮑の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎 研究所内

⑪出 顧 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

倒代 理 人 弁理士 塚本 正文 外1名

最終質に続く

明 福 古

1. 羟明の名称

粉末粒子のコーティング方法

2. 铸许請求の範囲

アラズマ 附生用のガスが光端された耐熱管を 四緒するコイルに高度 被 な 就 化 老 遊 程 して ブラス マ を 発生させる 第 1 工程と、上記耐熱 管 内に 公 会 張 ハロゲン 化 物 然 気 と 淡 化 水 紫ガス、 窒 柔 ガス ス は アンモニアガス の う ち の 少な く と も 1 礼 他 オ ス 老 俳 裕 す る 第 2 工 程 と 、 上記 耐 熱 管 内に 初 来 粒 子 を 供 給 し そ れ に 上記 金 鷹 ハ ロ ゲン 化 物 の 金 鷹 と 収 者 又 ス タ カ ち の 少 な く と も 1 程 の 元 潔 と の 化 合 物 を コ ー ティング す る 第 3 工程と よ り な る ことを 脅 数 と す る 粉 来 粒 子 の コー ティ ン グ 方 は .

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本熟明は粉米粒子のコーティング方位に関す

.

(健衆の技術)

51,N4. SiC, A 4.0.1で代表されるセラミックスは一般に旋結体として座案上判別されるが、これ様の統結体を形成する際に、上記の結構なセラミック指来を吸形、配熱するのみでは、統結体は影成されないことは同知の再実

そこで、このような材料を焼粘させるために 焼脂助剤を激励し、割えば3i。Naでは?。〇。 ・At。〇。を、S;CではB。Cを添加し、ま たAt。〇。は旋柏時の抽品物相火化を削削する ためにM80を添加し、更にWCを焼箱する原 はパインダーとしてC。が一般的に用いられて

このように、粉末粒子の造結は、それぞれ助剤を添加する必要があるので、そのプロセス及び管理が填雑であり、また動剤を添加するために抗結材料本来の特性を描うことが多い。

そこで、換給材料粉末粒子の表面に統相を促 機する物質、艾は焼粒体の特性を向上をせる物質をコーティングすることが行われている。

特開平3-115578(2)

将来粒子类面のコーティング技術に関しては 流動者CVD技が一路状みられているが、コー ティング速度が遅く提事が悪く、またコーティ ング条件が厳しく来だ実用的ではない。

更に、めっき独もあるが複動類CVの独と関 はな欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事例に鑑みて提案されたもので、コーティング速度が速く、コーティング対別の範囲が広い、能率及び適用性に優れた切米粒子のコーティング方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

そのために、本務明はブラズマ発生用のガスが 光清された耐熱等を囲続するコイルに高別技権 技を過電してブラズマを発生させる第1工程と、 上記耐熱等内に金属ハロゲン化物高気と敗化水 煮ガス、 京業ガス又はアンモニアガスのうちの 少なくとも1種のガスを供給する第2工程と、 上記耐熱管内に初来哲子を供給しそれに上記金

本発明の一実施資を図面について裁別すると、 第1 図経断図図において、! は高間数量流を決 す整コイルで、それは高調波曼並製 2 と電気的 に接続されている。 3 はコイル! に内押された 石契管で、それは図示省時の二萬壁焼泡により 水泊されることができる。 4 は石英管 3 の上鎖 部に付股されたノズル構造で、図示省略の冷却 水路により水冷される。

5 はノズル構造 (の央部に上下方向に貫殺されたキャリヤーガス導入礼である。6 は石萸 菅 3 の上部内面とノズル構造 6 との間に形成されたすま開、7 はすま間 8 の上端部に 楼 銭されたシールドガス導入部、8 は石萸質 3 の下端に 接続された運立方体状の初末構築室、9 は 粉末構築室 3 の煙面に設置された粉末構築皿、1 0 は粉束捕魚室 8 の増面上部に接続された雰気に

このような独立において、まず、第1 工程として、シールドガス承人部7 に因示省略のガス 容談からアルゴンA:を40 4 / plo の流量で 照ハロゲン化物の金属と設案又は窒素のうちの少なくとも1限の元素との化合物をコーティングする第3工程とよりなることを特徴とする。
(作用)

アラズマ発生用のガスが充機された耐熱管を 節続するコイルに高潤被電流を通電してアラズ マを発生させる第1工程により、耐熱管内を高 進で活性なアラズマ雰囲気とすることができる。

また、上記財務告内に金銭ハロゲン化物議気と関化水業ガス、 選挙ガス又はアンモニアガスのうちの少なくとも1程のガスを退給する第2 工程により、コーティング物質を気体状態で上記耐然物内へ供給することができる。

更に、上記耐熱等内に粉末粒子を供給し、それに上記金銭ハロケン化物の金属と皮素又は寒 素のうちの少なくとも1種の元素との化合物をコーティングする第3工程により、金銭良化物、 金銭安化物又は金銭設変化物を新末粒子に迅速にコーティングすることができる。

(发旌例)

供給するとともに、キャリヤーガス単人乳さに 図水省時の特米供給装置を介して同じくアルゴンを3 e/min の流量で供給し、その結果石英 管3 内にアルゴンガスが充満したのち、高間放 発生器2を作動してブラズマを発生させ、高間 波出力を30KWまで上昇させるとともに、石 英音3、/ズル構造4に冷却水を振環する。

次に第2工程として、シールドガス導入 のでから水器 Fixを 5 & /alaの流量で供給しながら高間設出力を 5 0 KWまで上昇させ、ブラズマが突定したのち、関示貨幣の塩化ナタン発生器から 8 0 でに保温した塩化チタンTiC & 。 溶液をフルゴン 3 & /aia の流量キャリヤーガスでシールドガス 源 大 ア から 同様に 石 英 管 3 内に 積納する。

更に撃ま工程として、粒度からpm以下の状化けい新50m、初来を図示省略の初来供給装置によってキャリヤーガス導入孔5からまず/wia

特問平3-115578(3)

の供給速度で高英等 3 内に供給すると、そこで、 2 Ticl. + N。+ 2 H。- 2 Tik + 4 Kcl の反応が行われ炭化けい素粒子の製団に産化チ タンTINがコーチェングされたのち、粉末調 単盤 8 内の粉末絹果監 9 上に皮化けい素粒子が

そこで、所定量の炭化けい素粉束が積減できたならば、塩化チタン溶液、富粱ガス、水紫ガスの供給を停止し、ブラズマの部力を低下させブラズマ発生を停止し、その後にアルゴンの供給を停止する。

健積する。

なお、神楽した安化けい業粒子の設置には、 6.1~0.3 m m m s の 数化チタンが収集を tt た。 また、 試給する粒束を 技化せい 知の代わりに な化けい # S i N a とすることも できる。 更に、 な化チタンの 代わりに 密塩化けい 定 S I C s a 。 要素の代わりにメタン C H a を 供給すれば 粒子 表面に 技化けい 繋がコーティング できる。 せん で、 塩化チタン T I C s a 。 アンモニア N ii 。 を供給することにより 変化チタン のコーティン

要するに本発明によれたので、 では、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 というのでは、 ののでは、 ののででは、 ののでは、 ののででは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、 ののでは、

4. 図記の日本な役所

第1回は本発明の一実施例を示す機数簡例で

1 … コイル、 2 … 高月波発生 益、 3 … 石英俊、 4 … ノズル構造、 5 … キャリヤーガス 導入孔、 6 … すき間、 7 … シールドガス 導入部、 8 … 特 グか可能であり、塩化ナタン、蜜素及びメタン CH。を供給すれば炭素化チタン下ICNのコ ーティングも可能である。

このような方法によれば、粉末粒子の更而に 金属變化物、金属塩化物又は金属良宜化物を陰 率的にコーチィングすることができるので、下 紀効規が奏せられる。

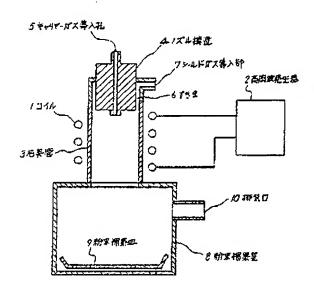
- (i) 粉束粒子のコーティング送度が違いので、 物実装箱程率が高く、徒って焼結費が延迟する。
- ② コーティング材料の割約が少ないので、過 用額圏が広く、従って実用性が増加する。
- 四 将来粒子の姚桔に姚柏勁刻を必要としない ので、姚桔工程が簡単になり、従って苦力化 が可能となる。
- (4) 紡束粒子の焼結に通糖助剤を必要としないので、焼結体の結晶症の放長が削削でき、従って偽結体の機械的特性及び耐食性が向上する。

(発明の対果)

末精炼室、 9 ··· 约末得集制、 1 0 ··· 研集口、 代理人 弁理士 塚 本 证 文

特閒平3-115578 (4)

第 / 図



第1頁の続き		
⑤Int, Cl.⁵	識別記号	庁內整理發号
B D1 J 19/0 B 22 F 1/0 C D1 B 21/0 21/0 21/0	2 D 6 M 68 U 82 K	6345-4 G 7511-4 K 7508-4 G 7508-4 C 7508-4 G
31/3 C 04 B 35/0 35/5	6 A 0 B	6345-4 G 8924-4 G 7412-4 G
35/5 C 23 G 16/3 16/3	2	7412-4 G 8722-4 K 8722-4 K